

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-120927

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.CI.

G03F 7/039  
C08F 20/18  
C08L101/00  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
H01L 21/027

(21)Application number : 05-267628

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 26.10.1993

(72)Inventor : KAIMOTO HIROKO  
TAKECHI SATOSHI  
OIKAWA AKIRA

## (54) RESIST FOR FAR UV RAYS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an exposure technique with high transparency and little influence of reflected light by incorporating a specified chemically amplifying-type resist and a bleaching agent.

**CONSTITUTION:** A chemically amplifying-type resist essentially comprising a base polymer and a photoacid producing agent and a bleaching agent added to the chemically amplifying-type resist are incorporated into the resist for far UV rays. By adding the bleaching agent together with the photo acid-producing agent, such an exposure technique that realizes high transparency and little influence of reflected light for far UV rays such as KrF excimer laser light can be obtd. Further, production of overhang structure of an aperture surface which is a problem for a chemically amplifying-type resist, can be decreased. The typical base polymer of the chemically amplifying-type resist is such polymers having an adamantyl skeleton and a vinylphenol skeleton. This kind of base polymers have high transparency and high durability against dry etching.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3353258

[Date of registration] 27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-06099

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.04.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-120927

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/039	501			
C 08 F 20/18	MMG			
C 08 L 101/00	LSZ			
G 03 F 7/004	501			
		7352-4M	H 01 L 21/30	502 R
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全13頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-267628

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(22) 出願日 平成5年(1993)10月26日

(72) 発明者 関元 裕子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 及川 朗

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

(54) 【発明の名称】 遠紫外線用レジスト

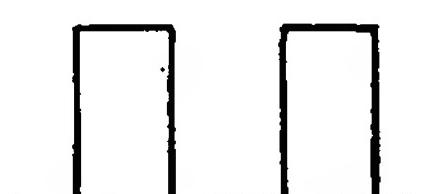
(57) 【要約】

【目的】 微細パターン形成のために遠紫外線を用いる露光技術に関し、K r F エキシマレーザ光等の遠紫外領域において、透明性が高く、かつ反射光の影響が少ない露光技術を提供することを目的とする。

【構成】 遠紫外領域において透明性の高いベースポリマーを用い、光酸発生剤と共にブリーチング剤を用いることによって有効に反射光を低減することができる。また、ブリーチング剤を添加することによってレジストパターン上端における底の発生を防止することができる。

化学增幅型レジストのパターン形状

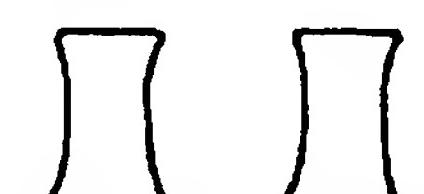
(A) 実施例1.2



(D) 実施例3.4



(B) 比較例1



(E) 比較例3



(C) 比較例2



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてベースポリマと光酸発生剤で構成される化学增幅型レジストと、前記化学增幅型レジストに添加されたブリーチング剤とを含む遠紫外線用レジスト。

【請求項2】 前記ベースポリマがアダマンチル骨格またはビニルフェノール骨格を有する請求項1記載の遠紫外線用レジスト。

【請求項3】 前記ブリーチング剤が2、2'−ビスアリルサルフォニルジアゾメタンまたはジスルфонである請求項1ないし2記載の遠紫外線用レジスト。

【請求項4】 主としてベースポリマと酸発生機能を有するブリーチング剤とで構成された遠紫外線用レジスト。

【請求項5】 前記ベースポリマがアダマンチル骨格またはビニルフェノール骨格を有する請求項4記載の遠紫外線用レジスト。

【請求項6】 前記ブリーチング剤が2、2'−ビスアリルサルフォニルジアゾメタンまたはジスルfonである請求項4ないし5記載の遠紫外線用レジスト。

【請求項7】 ベースポリマと光酸発生剤とブリーチング剤を混合したレジストを対象物上に塗布する工程と、前記塗布したレジストに選択的に遠紫外線を照射し、光酸発生剤とブリーチング剤から酸を発生させる露光工程と、

露光後、前記レジストをペークし、遠紫外線照射領域のベースポリマを脱保護化するペーク工程とを有する遠紫外線露光方法。

【請求項8】 基板上に高融点金属シリサイド膜を形成する工程と、

該高融点金属シリサイド膜表面に、ブリーチング剤を添加した化学增幅型の遠紫外線用レジストを被着形成する工程と、

該遠紫外線用レジストを露光し、レジストパターンを形成する工程と、

該レジストパターンをマスクとして、高融点金属シリサイド膜をパターニング形成する工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項9】 前記ブリーチング剤が2、2'−ビスアリルサルフォニルジアゾメタンまたはジスルfonである請求項8記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、露光技術に関し、特に微細パターン形成のために遠紫外線を用いる露光技術に関する。

【0002】 半導体集積回路装置等において、素子の高集積化、微細化が進んでいる。加工線幅は、現在サブミクロンからハーフミクロンへと進んでおり、ハーフミクロン以下の微細加工技術の確立が望まれている。

2

【0003】 ホトリソグラフィにおいては、これらの要求に対応して、露光光源が水銀ランプのg線(436nm)、i線(365nm)からエキシマレーザのKrF(248nm)、さらにはArF(193nm)へと移行しつつある。

## 【0004】

【従来の技術】 水銀ランプのg線、i線を用いたホトリソグラフィにおいては、ホトレジストとして、たとえばノボラック樹脂系の材料が採用されていた。しかし、ノボラック樹脂は遠紫外領域、たとえばKrFの248nmにおいては吸収が強く、もはやレジスト材料として使用するには適していない。

【0005】 図2(A)、(B)にノボラック樹脂を用いたレジスト(ポジ)にKrFエキシマレーザ光を露光した場合の状態を概略的に示す。図2(A)において、半導体基板51の上にエッティングすべき配線層52が形成され、配線層52の上にノボラック樹脂のレジスト層53が形成されている。このレジスト層53上部に遮光マスク54を配置し、KrFエキシマレーザから248nmの遠紫外線55を照射する。遠紫外線55は、遮光マスク54の開口を通ってレジスト層53に入射する。

【0006】 ところで、レジスト層53は、248nmの遠紫外線に対して強い吸収を示す。遠紫外線は、図中右側に示すように、レジスト層53を進むにつれ、その光量が著しく減少する。したがって、レジスト層53の下部まで十分な露光量で露光することが難しい。

【0007】 このような露光を行なった後、レジスト層53を現像すると、図2(B)のようなテーパ状断面を有するレジストパターンが得られやすい。すなわち、レジスト層53表面においては、所望の寸法を有する開口56aが形成されるが、レジスト層の内部に進むにつれて開口はテーパ状に狭くなり、抜きパターンが抜けなかったり、底部の開口56bは上部の開口56aよりも小さな寸法しか有さなかったりする。このようなレジストパターンを用いると、所望のパターンが得られなかったり、パターン精度が著しく低下してしまうことになる。

【0008】 そこで、ノボラック系レジストに代わって、遠紫外領域で透明性の高いベースポリマを用いた化学增幅型レジストの開発が進んできた。化学增幅型レジストは、ベースポリマと光酸発生剤を含むレジストである。遠紫外線照射によってレジストを露光するとレジスト中の光酸発生剤が酸を発生する。露光後、ペークすると、この発生した酸が触媒として機能し、ベースポリマが脱保護反応等の反応を受ける。

【0009】 化学增幅型レジストは、KrFレーザ光に対して十分透明性の高いベースポリマを用いることができる、図2に示すようなレジストの光吸収が強過ぎることによる問題を解決することができる。

【0010】 しかしながら、レジストの透明性が高過ぎると、下地表面の反射による問題が生じる。たとえば、

凹凸を有する表面上に形成されたアルミニウム(A1)やタンクステンシリサイド(WSi)等の光反射率の高い被加工層をパターニングする際、被加工層表面での反射がパターン精度を低下させることになる。

【0011】図3(A)、(B)は、被加工層表面での光反射による問題を概略的に示す概念図である。図3

(A)において、半導体基板57の表面上には選択的に酸化膜58等の構造が形成され、その表面に凹凸を形成する。この表面上に反射率の高い配線層52が形成され、この配線層52をパターニングするためにレジスト層59が塗布されたとする。

【0012】レジスト層59上方に、遮光性マスク54を配置し、遠紫外線55をその上方から照射する。遠紫外線55はマスク54の開口部分を通り、レジスト層59に入射する。

【0013】レジスト層59は、入射する遠紫外線に対して光吸収が低いため、遠紫外線55はレジスト層59を透過してその下面に達する。レジスト層59の下面においては、光反射率の高い被加工層52が配置されている。このため、遠紫外線55は被加工層52表面において反射を受ける。基板表面が凹凸を有する場合、反射光は入射光と同一光路を辿らず、側方に散乱してしまう。

【0014】図3(A)に示すように、両側に凸部が存在する場合、斜面部に入射した遠紫外線は遮光されるべき中央領域に散乱されてしまう。この結果、本来遮光すべきであったレジスト領域も露光され、パターン精度を低下させることになる。被加工層表面が乱反射面である場合も同様の現象が表れる。

【0015】図3(B)は、図3(A)のような凹凸を有する表面上において、レジスト層の透明性が高過ぎる場合に、現像後に得られるレジストパターンの形状例を示す。

【0016】基板57表面上で凸部を形成する酸化膜58に挟まれた領域においては、斜面からの反射光が酸化膜58に挟まれた領域を露光し、レジストパターン59aの幅が狭くなってしまう。

【0017】このため、このようなレジストパターン59aを用いてその下の配線層52をパターニングすれば、パターニングされた配線層の形状もレジストパターン59aの形状と同様に、酸化膜58で挟まれた領域においてその幅が狭くなってしまう。このように反射が強いと、所望のパターン形状が得られない。

【0018】光酸発生剤の添加量を制御することにより、化学增幅型レジストの光透明性を制御することは可能である。しかしながら、光酸発生剤の量が少ないと反射低減の効果が不十分となり、光酸発生剤の添加量が多くなると、レジストの吸収が強過ぎてパターンプロファイルがテーパの着いたものになってしまう。

【0019】また、光酸発生剤が発生する酸は、レジストのベースポリマーの分解反応においては、触媒として作

用するものであるが、その量が不足すると、低感度となる。また、化学增幅型レジスト、特にポジ型を用いた場合、レジストパターン上部に庇が生じる現象が知られている。図4(A)、(B)にレジストパターン上部における庇形成の現象を示す。

【0020】図4(A)に示すように、被加工層61の上に化学增幅型レジスト62を塗布し、たとえばラインアンドスペースのパターンを露光する。図4(B)に示すように、露光後化学增幅型レジスト層62を現像すると、現像後のレジストパターン62aの上端にはレジストパターンから張り出す形状の庇63が形成される。

【0021】この現象は、化学增幅型レジスト層62に遠紫外線を照射すると、化学增幅型レジスト層62内において光酸発生剤から酸が発生するが、レジスト層表面においては空気中からのアミン等のコンタミネーションが、光酸発生剤が発生したH<sup>+</sup>と反応し、酸を(中和)失活させてしまい、不溶化反応を起こすことによるため、または露光後、ベーク時の発生した酸の揮発により表面付近での酸濃度が低下するためと考えられる。庇発生を防止するように光酸発生剤の量を増やすと、光吸収が強くなり、テーパパターンとなる傾向を増大させる。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、化学增幅型レジストにおいては、光酸発生剤の量をコントロールすることにより、入射遠紫外線に対する透明性を制御することができる。

【0023】しかしながら、光酸発生剤の量のみによって化学增幅型レジストの透明性を最適に制御することは難しい。本発明の目的は、KrFエキシマレーザ光等の遠紫外領域において、透明性が高く、かつ反射光の影響が少ない露光技術を提供することである。

【0024】

【課題を解決するための手段】本発明の遠紫外線用レジストは、主としてベースポリマーと光酸発生剤で構成される化学增幅型レジストと、前記化学增幅型レジストに添加されたブリーチング剤とを含む。

【0025】

【作用】光酸発生剤と共に、ブリーチング剤を添加することによって、KrFエキシマレーザ光等の遠紫外線に対して透明性が高く、かつ反射光の影響を抑えた露光技術が提供される。

【0026】また、化学增幅型レジストにおいて問題であった開口表面部における庇を低減することが可能となった。この現象は、ブリーチング剤が光照射によって光分解することにより、酸が発生するためと考えられる。したがって、ブリーチング剤を光酸発生剤として使用することも可能であろう。

【0027】

【実施例】化学增幅型レジストの代表的ベースポリマーとしては、アダマンチル骨格およびビニルフェノール骨格

5

を有するものが知られている。これらのベースポリマは、透明性が高く、かつ耐ドライエッチ性が高いことが知られている。

【0028】図5に、アダマンチル骨格を有するベースポリマとビニルフェノール骨格を有するベースポリマの光透過特性を示す。KrFエキシマレーザの波長(248 nm)では両者共に透明性が高い。ArFエキシマレーザの波長(193 nm)でもアダマンチル系ベースポリマは透明性を保っている。本明細書において、遠紫外線とは制限的ではないが、波長300 nm以下の光、特に波長240～270 nmの光を指す。

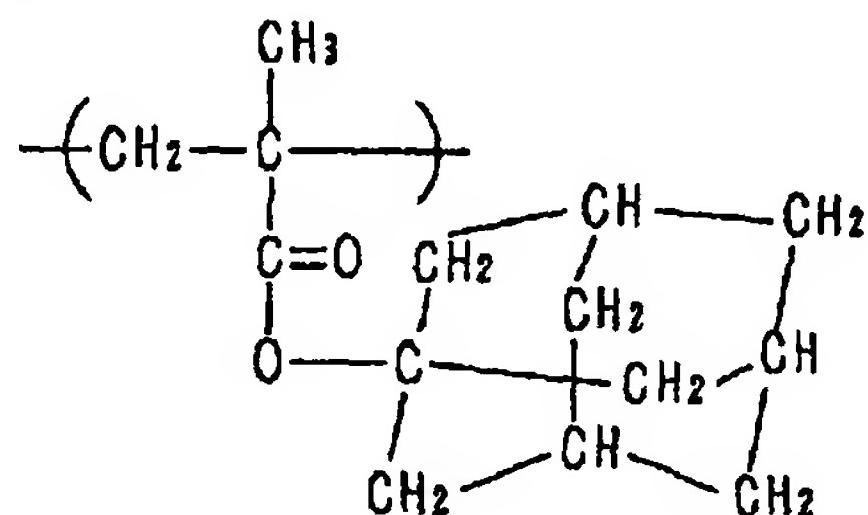
【0029】ビニルフェノール骨格を有するベースポリマは、丸善石油化学株式会社(日本)等から市販されているが、アダマンチル骨格を有するベースポリマは入手が容易でないこともある。そこで、まず、アダマンチル骨格を有するベースポリマの合成例を説明する。

【0030】合成例1 「アダマンチルメタクリレート・tert-ブチルメタクリレート共重合体の合成」

8.33 g (0.04 mol) のアダマンチルメタクリレート

【0031】

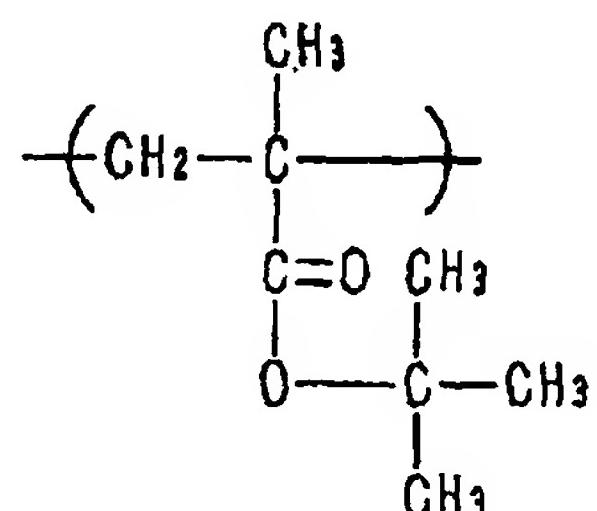
【化1】



【0032】と、5.68 g (0.04 mol) のtert-ブチルメタクリレート

【0033】

【化2】



【0034】および160 mlのトルエン(0.5 M)を入れ、1.9704 g (15 mol %) のアゾビスイソブチロニトリル( $\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ を加え、窒素雰囲気下80°Cで約7時間攪拌する。

【0035】このように反応させた反応溶液に少量のヒドロキノン、25 mlのエタノールを含む2.5 lのヘキサンを加え、沈殿を生じさせる。白色の沈殿をガラス

10

20

30

50

6

フィルタで吸引濾過し、真空デシケータ中40°C、0.1 mmHgの減圧度で6時間乾燥させる。

【0036】得られた白色の粉体を再びテトロヒドロフランで溶解させ、30 mlの溶液とし、25 mlのエタノールを含む2.5 lのヘキサンを加え、再沈殿させる。得られた白色の沈殿をガラスフィルタで吸引濾過し、真空デシケータ中40°C、0.1 mmHgの減圧度で約16時間乾燥させる。このようにして、分子量8600、分散1.78、共重合比=アダマンチル:tert-ブチル=56:44のポリマを得た。

【0037】合成例2 「アダマンチルメタクリレート・tert-ブチルメタクリレート共重合体の合成」

合成例1の条件において、アダマンチルメタクリレートを5.00 g (0.024 mol)、tert-ブチルメタクリレートを9.76 g (0.024 mol)、トルエン160 ml (0.5 M) とし、1.9704 g (15 mol %) のアゾビスイソブチロニトリルを用いて同様な反応を行なった。

【0038】アダマンチルメタクリレートとtert-ブチルメタクリレートの混合比を変化させたことにより、分子量8600、分散1.78、共重合比=アダマンチル:tert-ブチル=30:70のポリマを得た。

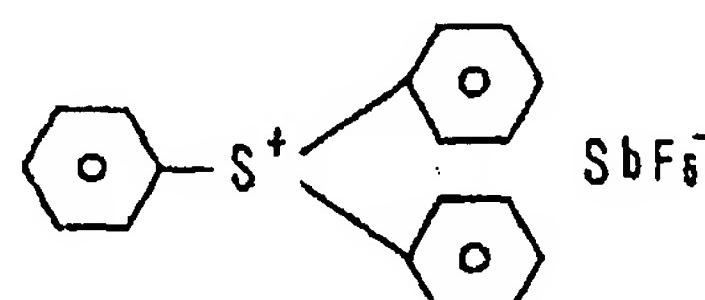
【0039】また、ビニルフェノールとtert-ブチルメタクリレートの共重合体のベースポリマは丸善石油化学株式会社から入手することもできるが、もちろん合成してもよい。なお、これらベースポリマにおいて、感應基はtert-ブチルメタクリレートであり、アダマンチル骨格、ビニルフェノール骨格は耐ドライエッチ性を向上でき、かつ透明性を改善した材料である。

【0040】実施例1

レジストとして合成例1で合成したアダマンチルメタクリレート・tert-ブチルメタクリレート共重合体(56:44)に光酸発生剤としてトリフェニルサルファンニウムヘキサフルオロアンチモネート

【0041】

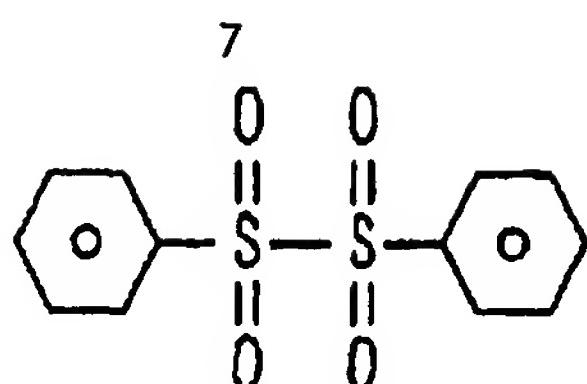
【化3】



【0042】(ポリマに対して15 wt %) とブリーチング剤として市販のジフェニルスルфон

【0043】

【化4】



【0044】(ポリマに対して5wt%)を加え、シクロヘキサン溶液(14wt%)を作成した。このレジストの遠紫外線透過率(248nm)は、約15%/μmであった。これをシリコンウェハ上に塗布し、約65°Cで20分間ペークして0.7μm厚のレジスト膜を形成した。

【0045】このようにベーキングしたレジスト膜を設けたシリコンウェハを、KrFエキシマレーザステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光後、約100°Cで60秒間ペークした。その後、レジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

【0046】0.35μmのラインアンドスペースパターンを180mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、図1(A)に示すような垂直なパターンを解像することができた。ここで、庇の発生は認められなかった。なお、比較のため、ブリーチング剤を用いない比較例を以下に説明する。

#### 【0047】比較例1

合成例1で合成したアダマンチルメタクリレート・tert-ブチルメタクリレート共重合体(56:44)に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートをポリマに対して20wt%加え、シクロヘキサン(15wt%)溶液を作成した。このレジストの248nmにおける透過率は約30%/μmであった。

【0048】このレジスト溶液をシリコンウェハ上に塗布し、約60°Cで100秒間ペークして0.7μm厚のレジスト膜を形成した。レジスト膜を形成したシリコンウェハをKrFエキシマステッパーで露光し、その後約100°Cで60秒間ペークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

【0049】0.4μmのラインアンドスペースパターンを190mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、現像した結果、ラインアンドスペースパターンは解像したが、図1(B)に示すように、上端に庇があり、やや大きく裾を引いたテーパパターンとなった。

【0050】実施例1と比較例1を比較すると、実施例の方が比較例よりパターン幅が狭いにもかかわらず、より垂直な良好なパターン形状を得ることができた。

#### 【0051】実施例2

レジストとして合成例2で合成したアダマンチルメタクリレート・tert-ブチルメタクリレート共重合体(30:70)に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(ポリマに対し

8

て15wt%)とブリーチング剤としてジフェニルスルファン(ポリマに対して5wt%)を加え、シクロヘキサン溶液(14wt%)を作成した。このレジスト溶液の248nmにおける光透過率は、約10%/μmであった。このレジスト溶液をシリコンウェハ上に塗布し、約65°Cで20分間ペークして0.7μm厚のレジスト膜を形成した。

【0052】このレジスト膜を形成したシリコンウェハを、KrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光後、約100°Cで60秒間ペークを行なった。その後レジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

【0053】0.35μmのラインアンドスペースパターンを40mJ/cm<sup>2</sup>で露光したところ、図1(A)に示すような垂直なパターンを解像することができた。ここで、庇の発生は認められなかった。なお、実施例2の効果と比較するため、以下の比較例2の実験を行なった。

#### 【0054】比較例2

合成例2で合成したアダマンチルメタクリレート・tert-ブチルメタクリレート共重合体(30:70)に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートをポリマに対して20wt%加え、シクロヘキサン(15wt%)溶液を作成した。このレジスト溶液の248nmにおける光透過率は約30%/μmであった。

【0055】このレジスト溶液をシリコンウェハ上に塗布し、約60°Cで100秒間ペークし、0.7μm厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したシリコンウェハをKrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光に露光し、その後約100°Cで60秒間ペークした。この露光したレジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

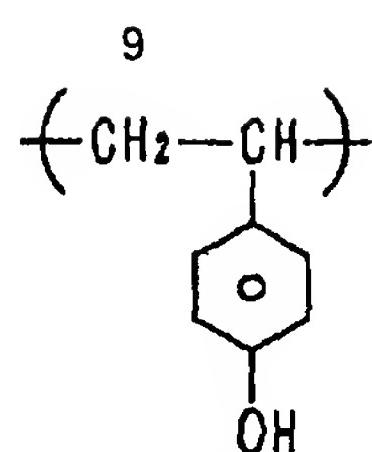
【0056】0.4μmのラインアンドスペースパターンを48mJ/cm<sup>2</sup>の光量で露光し、現像したが、解像後のレジストパターンは図1(C)に示すように、庇があり、側面が斜面の台形的テーパパターンとなった。

【0057】実施例1と同様、実施例2においても、ブリーチング剤を加えたことにより、比較例より狭いラインアンドスペースパターンをより良好なパターン形状で解像できた。

【0058】以上、アダマンチル骨格を有するベースポリマを用いた化学增幅型レジストを説明した。次に、ビニルフェノール

#### 【0059】

#### 【化5】



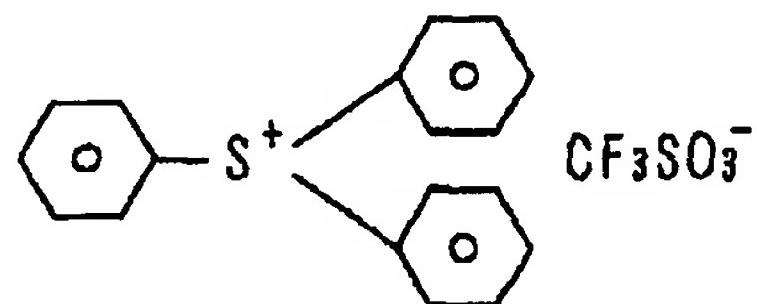
【0060】骨格を有するベースポリマを用いた化学増幅型レジストを説明する。

**【0061】実施例3**

丸善石油化学株式会社（日本）より入手したビニルフェノール・tert-ブチルメタクリレート共重合体（61：39）に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムトリフレート

**【0062】**

**【化6】**



【0063】をポリマに対して3wt%、ブリーチング剤としてジフェニルスルфонをポリマに対して15wt%を加え、乳酸エチル（18wt%）溶液とした。このレジスト溶液の248nmにおける光透過率は、約12%/μmであった。

【0064】このレジスト溶液をシリコンウェハ上に塗布し、約110°Cで90秒間ペークして0.7μm厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したシリコンウェハをKrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光後、約90°Cで60秒間ペークした。その後、レジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

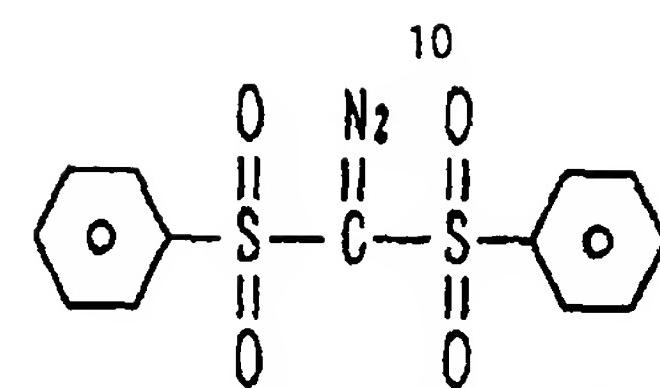
【0065】0.30μmのラインアンドスペースを40mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、図1（D）に示すような垂直なパターンを得ることができた。テーパの程度も低く、庇が生じることもなかった。

**【0066】実施例4**

丸善石油化学株式会社（日本）より入手したビニルフェノール・tert-ブチルメタクリレート共重合体（61：39）に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムトリフレートをポリマに対して3wt%、ブリーチング剤としてビス（フェニルスルfonyl）ジアゾメタン

**【0067】**

**【化7】**



【0068】を18wt%を加え、乳酸エチル（18wt%）溶液とした。このレジスト溶液の248nmにおける光透過率は、約12%/μmであった。このレジスト溶液をシリコンウェハ上に塗布し、約110°Cで90秒間ペークして0.7μm厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したシリコンウェハをKrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光した。露光後、レジスト膜を約90°Cで60秒間ペークし、その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

【0069】0.30μmのラインアンドスペースパターンを43mJ/cm<sup>2</sup>で露光した結果、図1（D）に示すような垂直なパターンを解像することができた。テーパの程度も低く、庇が生じることもなかった。

【0070】実施例3、実施例4の結果と比較するため、以下に示す比較例3の実験を行なった。

**【0071】比較例3**

ビニルフェノール・tert-ブチルメタクリレート共重合体（61：39）に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムトリフレートをポリマに対して5wt%、光吸収剤としてベンゾフェノン（C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>COを10wt%加え、乳酸エチル（18wt%）溶液とした。このレジスト溶液の248nmにおける光透過率は、約15%/μmであった。

【0072】この比較例のレジストは、実施例3、4のレジストと比べ、ブリーチング剤を含まず、光吸収剤を含んでいる。このレジスト溶液をシリコンウェハ上に塗布し、約110°Cで90秒間ペークし、0.7μm厚のレジスト膜を形成した。レジスト膜を形成したシリコンウェハをKrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光した。露光後、レジスト膜を約90°Cで60秒間ペークし、その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。

【0073】0.35μmのラインアンドスペースパターンを10mJ/cm<sup>2</sup>の光量で露光し、パターンを形成することができたが、パターン形状は図1（E）に示すような大きく裾を引いたテーパパターンであった。実施例3、4を比較例3と比較すると、実施例の方が比較例よりパターン幅が狭いにも拘らず、より良好なパターン形状を得ることができた。

【0074】なお、平坦な下地表面上の露光では、反射光によるレジストパターンの劣化を評価することが難しい。そこで、段差部を有する下地表面上にレジスト膜を形成し、反射の影響を調べた。反射率の高い被加工層と

11

しては、特にタンクスステン (W) 、モリブデン (M o) 、チタン (T i) 、タンタル (T a) 等の高融点金属のシリサイドがあり、これらの場合の反射低減に本実施例の効果が高い。

**【0075】実施例5**

実施例3で用いたレジストを段差を有する基板上に塗布し、約110℃で90秒間ペークして0.7μmのレジスト膜を形成した。レジスト膜を形成したシリコンウエハをKrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光した。

**【0076】**露光後、約90℃で約60秒間のペークを行ない、その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。その結果、段差部においてもパターンの細りは観察されなかつた。なお、得られたパターンは実施例3と同様、図1 (D) に示すような垂直なパターンであった。

**【0077】比較例4**

ビニルフェノール・tert-ブチルメタクリレート共重合体 (61:39) に光酸発生剤としてトリフェニルサルフォニウムトリフレートをポリマに対して5wt%加え、乳酸エチル (18wt%) 溶液とした。このレジスト溶液は、比較例3と比較して光吸収剤を含まず、その248nmにおける光透過率は約65%/μmであった。

**【0078】**このレジスト液を段差を有するシリコン基板上に塗布し、約110℃で90秒間ペークし、0.7μm厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したシリコンウエハをKrFエキシマステッパーに装架し、KrFエキシマレーザ光で露光した。

**【0079】**露光後、約90℃で60秒間ペークを行ない、その後、レジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38wt%溶液で1分間現像した。得られたレジストパターンにおいては、段差部において、図3で説明したようなパターンの細りが観察された。

**【0080】**以上説明した他、種々の条件で実施例および比較例によるレジストパターンを作成した。レジスト膜の厚さを0.7μmとし、種々の線幅のラインアンドスペースパターンを形成し、パターン形状を比較した。

**【0081】**0.4μm線幅の場合、レジストパターン底部のライン幅のレジストパターン頂上部のライン幅に

12

対する比を算出すると、実施例による場合、得られた垂直形状のパターンでは、底部幅/頂上幅=0.95~1.15であったのに対し、比較例においては、底部幅/頂上幅の比は1.15よりも大であった。

**【0082】**また、線幅を減少して0.35μmのラインアンドスペースパターンとしたときは、約0.4μmのラインアンドスペースパターンの場合とほぼ同様の結果であった。実施例による場合は、底部幅/頂上部の比は0.95~1.20であり、比較例による場合は底部幅/頂上幅の比は1.30よりも大であった。

**【0083】**さらに、線幅を減少して0.3μmとしたラインアンドスペースパターンの場合は、底部幅/頂上幅の比は実施例による場合、0.95~1.40となり、比較例においては1.40よりも大であった。

**【0084】**また、ブリーチング剤を添加しない場合、得られるレジストパターンには、図1 (B)、(C) に示すような頂上部分における庇の発生や図1 (E) に示すような側面の斜面化 (パターンの台形化) が認められた。実施例によるレジストパターンにおいては、側面が垂直に近く、かつ庇が発生することが著しく減少した。

**【0085】**実施例による場合、何故頂上部分の庇が消滅したかを考察すると、ブリーチング剤が光を吸収し、光分解すると、酸が発生するためではないかと考えられる。すなわち、ブリーチング剤の反応による酸が空気中のアミン等による光酸発生剤から発生した酸の失活を補うためと考えられる。

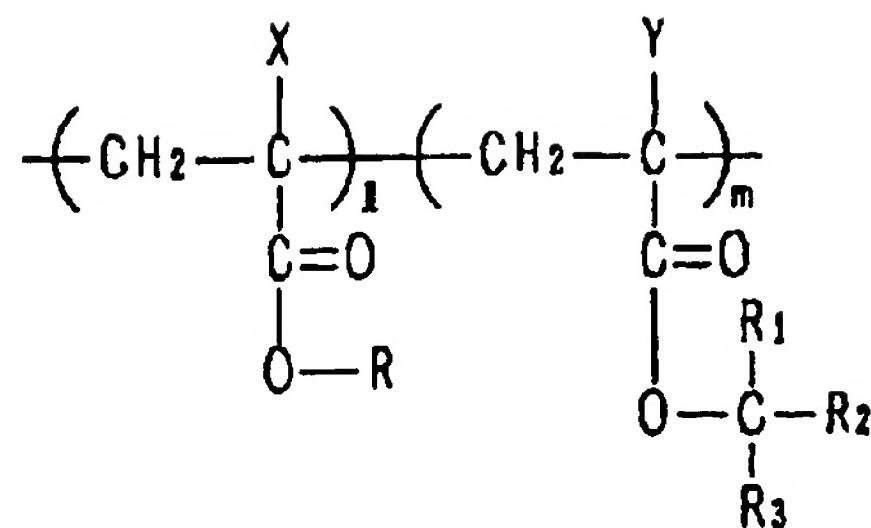
**【0086】**また、ブリーチング剤から発生する酸が光酸発生剤の発生する酸と同様にベースポリマの反応に寄与するものと考えられる。したがって、ブリーチング剤を光酸発生剤としても機能させることが可能であろう。この場合、元々添加していた光酸発生剤を省略することもできよう。

**【0087】**以上限られた実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。たとえば、ベースポリマとしては一般的にアダマンチル骨格を持つポリマおよびビニルフェノール骨格を持つポリマを用いることができる。アダマンチル骨格を持つポリマとしては、

**【0088】**

**【化8】**

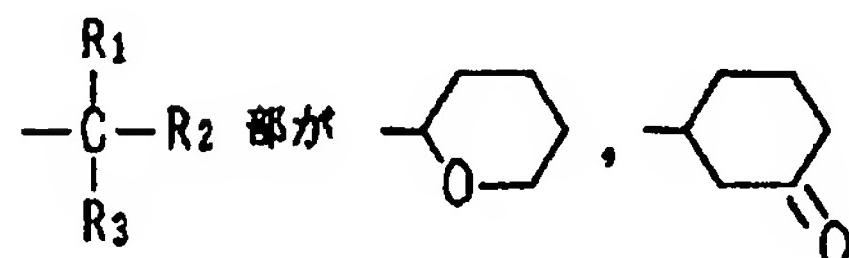
13



(8)

14

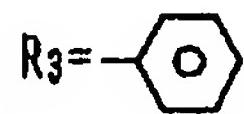
$\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3$   
 $\text{Y}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$   
 $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$   
 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}, \text{R}_3=-\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}, \text{R}_3=-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$   
 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{R}_3=-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$   
 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$



【0089】を用いることができる。特に、 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$ 、また $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ かつ

【0090】

【化9】



【0091】、またはエステル部が

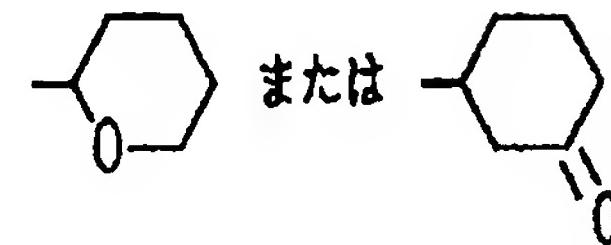
【0092】

【化10】

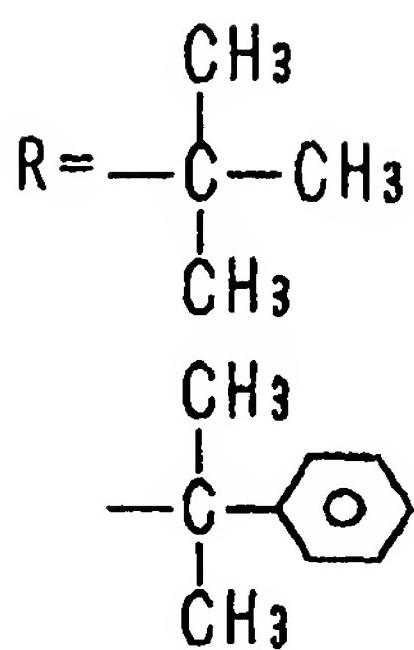
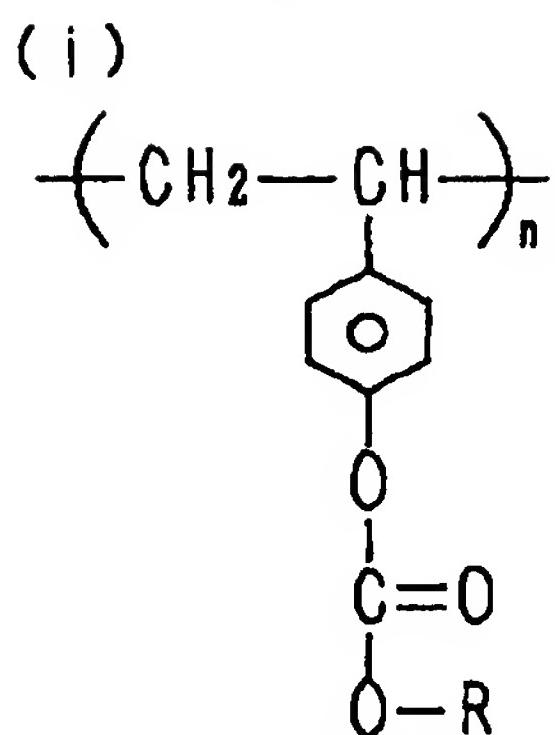
20 【0093】を用いることが好ましい。ビニルフェノール骨格を持つポリマとしては、

【0094】

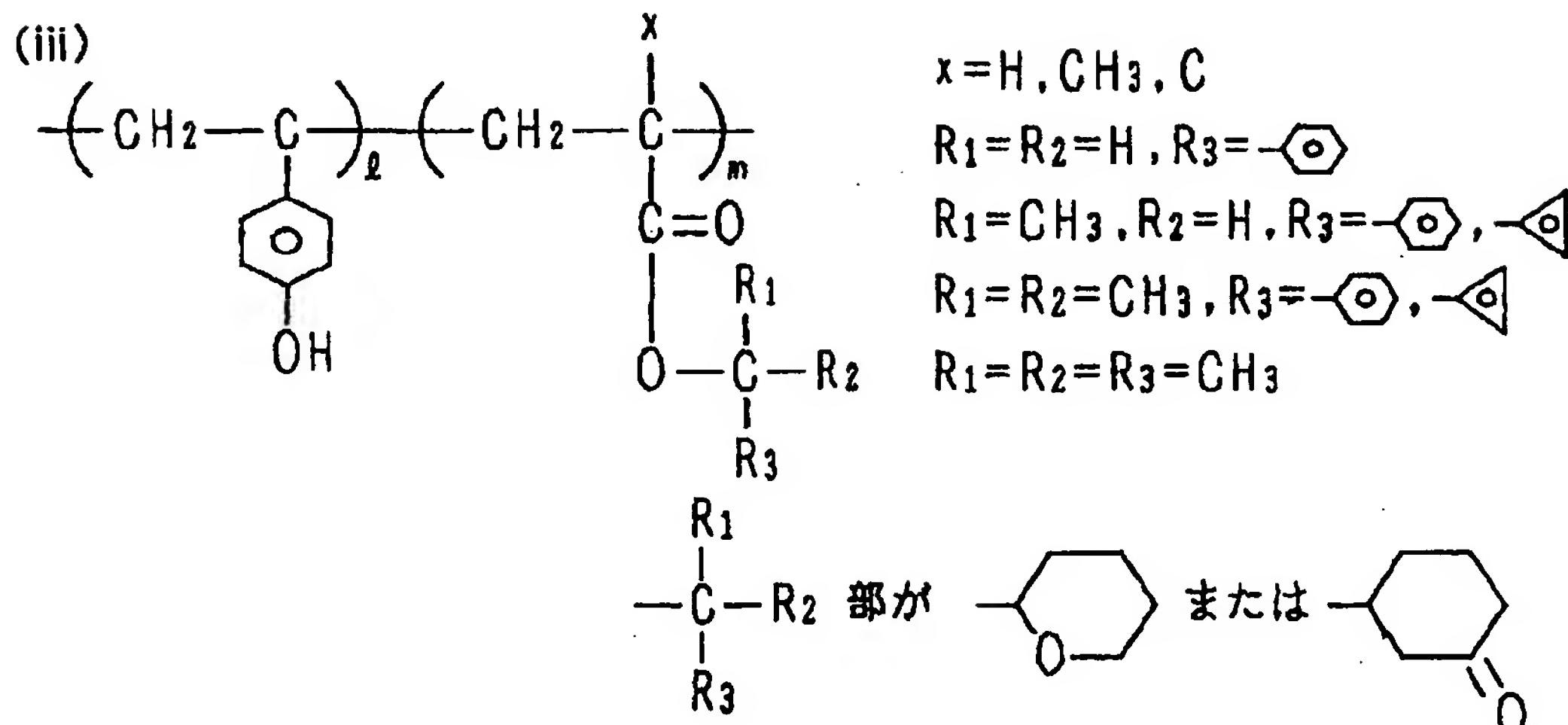
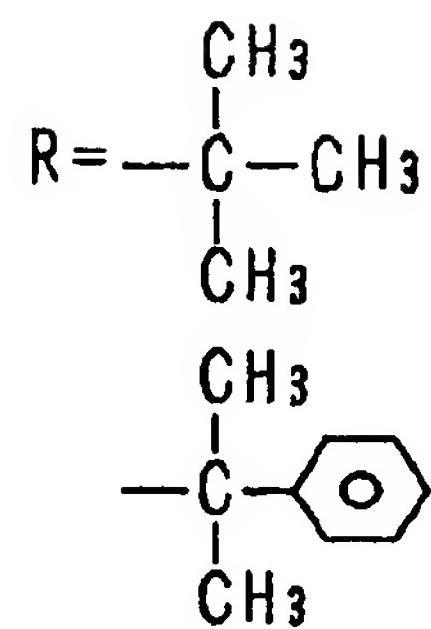
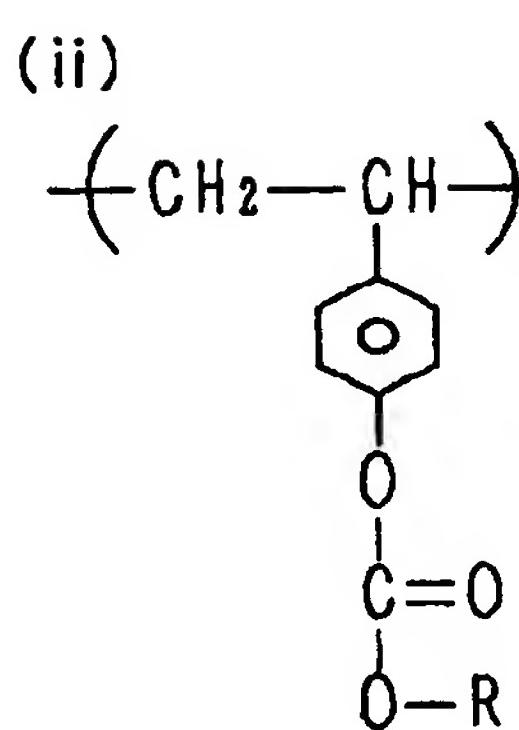
【化11】



15

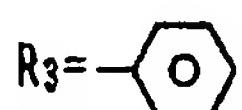


16



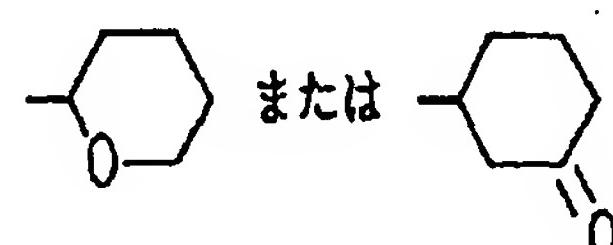
【0095】を用いることができる。このうち (i)、  
 (ii) が特に好ましく、(iii) の中では、特に、  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$ 、または  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$   
 かつ

【0096】  
 【化12】



【0097】、またはエステル部が

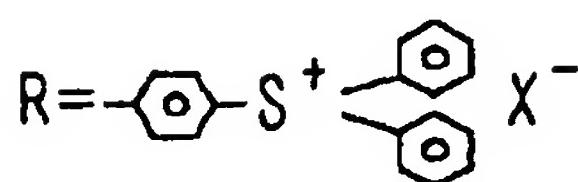
【0098】  
 【化13】



【0099】を用いることが好ましい。光酸発生剤とし  
 ては、スルフォニウム塩、スルホン酸エステル系化  
 合物、ヨードニウム塩、ハロゲン化合物を用いることがで

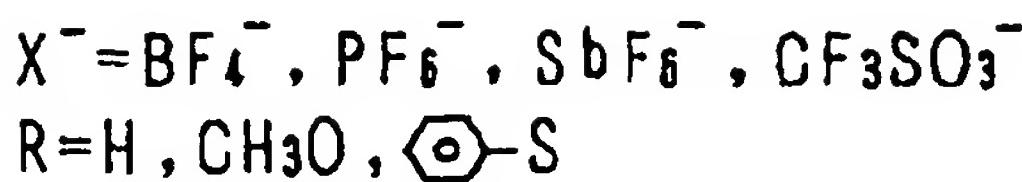
17

きる。たとえば、スルフォニウム塩としては、  
【0100】

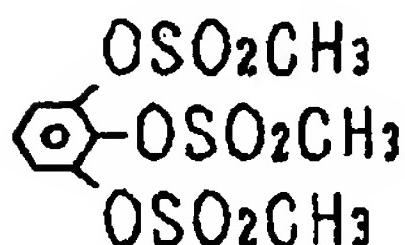
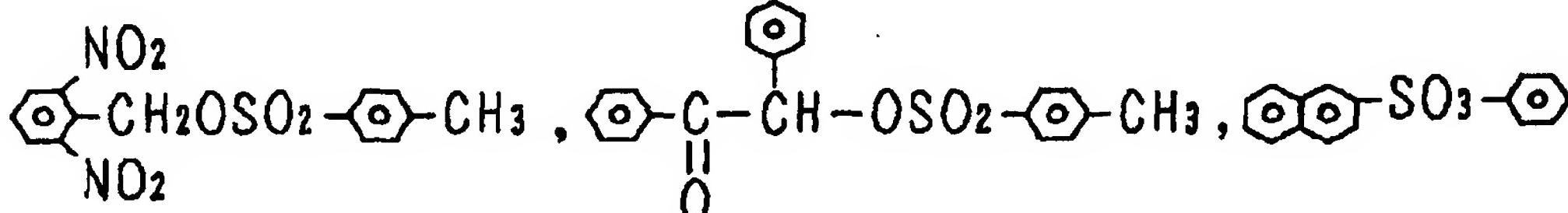
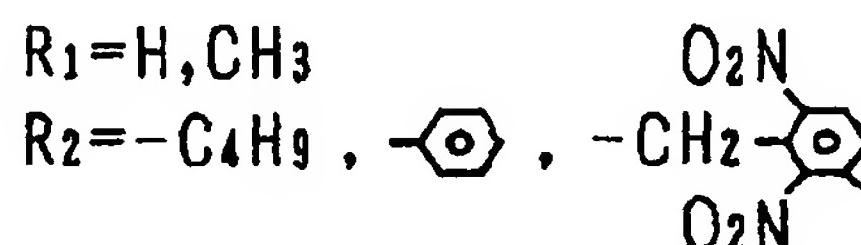
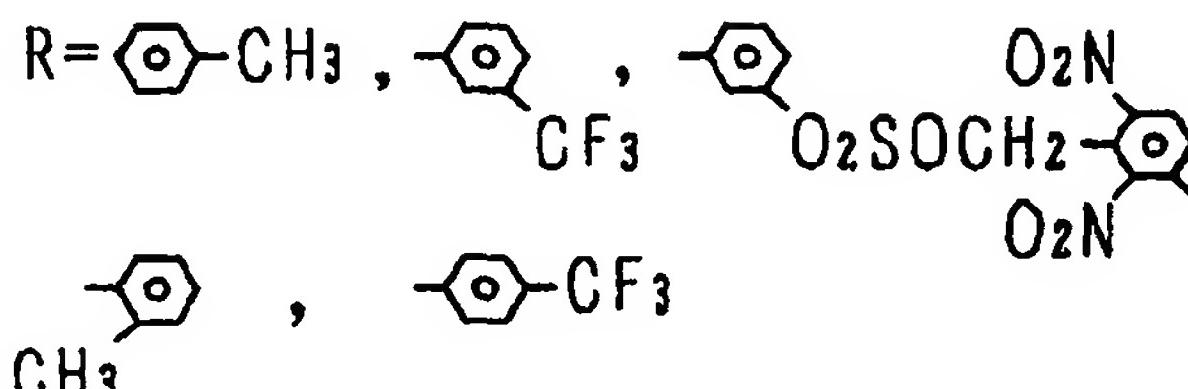
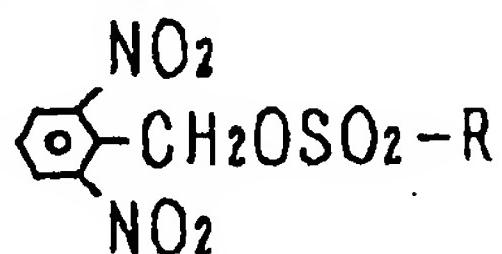


\* 【化14】

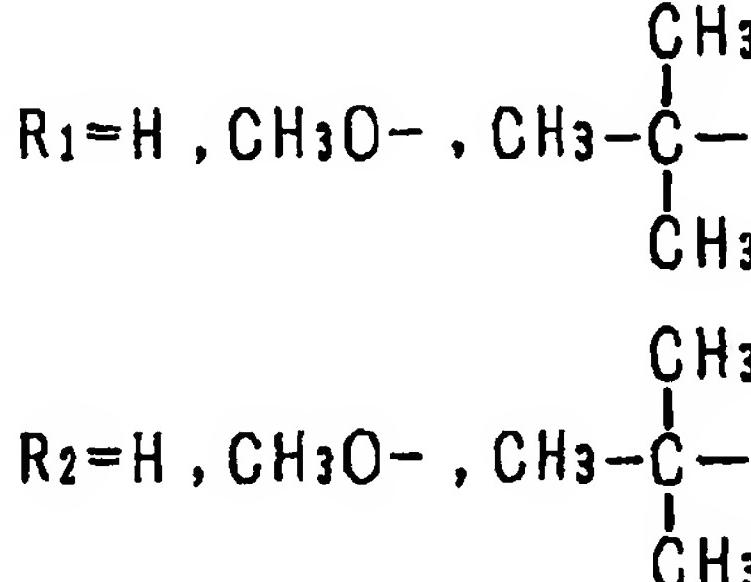
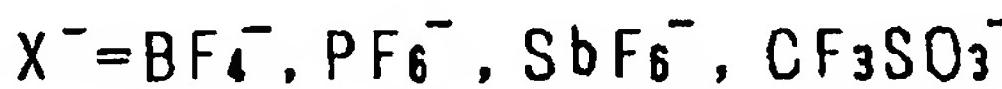
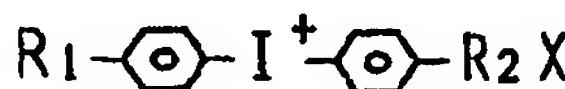
\*



【0101】を用いることができる。スルホン酸エステル系化合物としては、  
【0102】



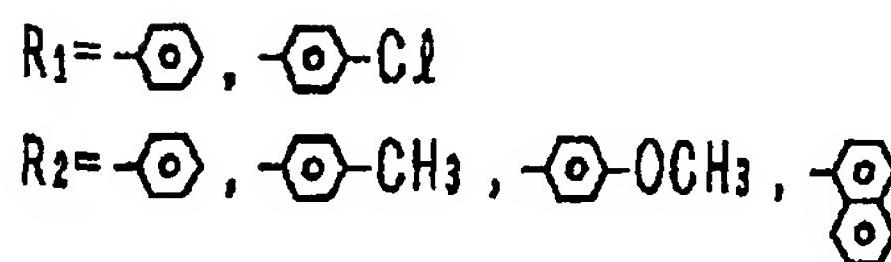
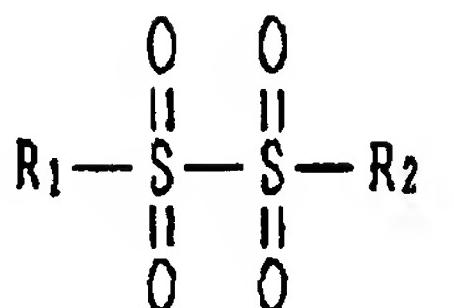
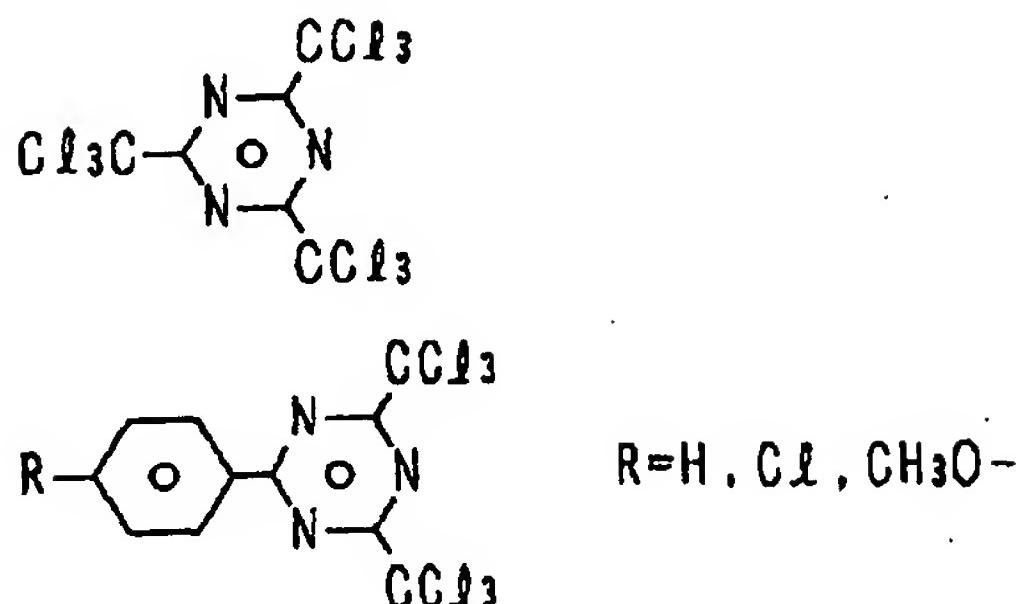
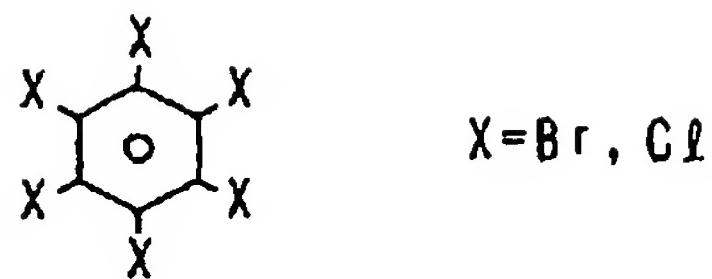
【0103】を用いることができる。ヨードニウム塩としては、  
【0104】



【0105】を用いることができる。ハロゲン化合物としては、  
【0106】

【化17】

19

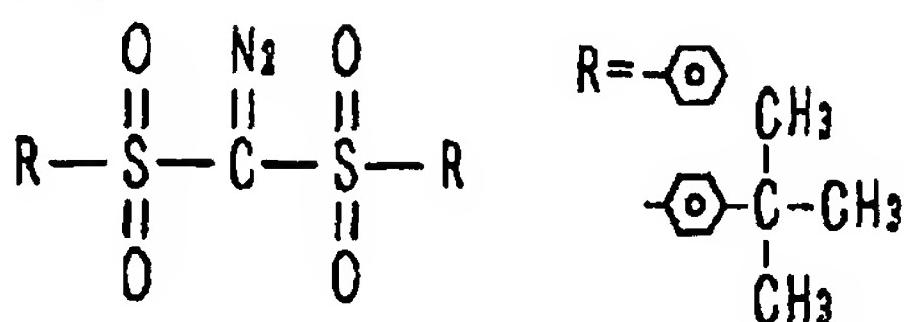


20

【0107】を用いることができる。また、ブリーチング剤としては、 $\alpha$ ・ $\alpha$ -ビスアリルサルフォニルジアゾメタン

【0108】

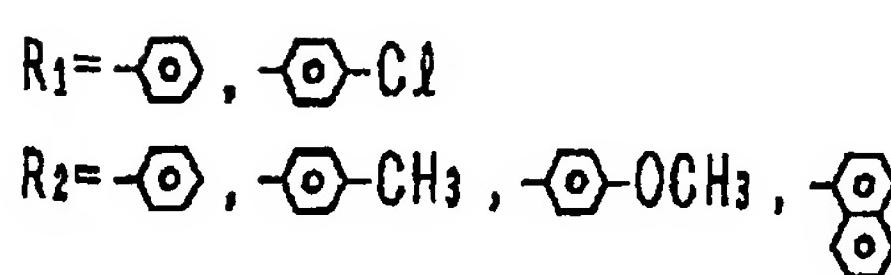
【化18】



【0109】または、ジスルファン

【0110】

【化19】



【0111】を用いることができる。ブリーチング剤が光酸発生剤と同等の機能を果たすと考えられることから、光酸発生剤を特に用いず、ベースポリマとブリーチング剤を用いてレジストを構成することも可能であろうと考えられる。

【0112】その他、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0113】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、K r F エキシマレーザ光等の遠紫外領域において、良好な性能を示す露光技術が提供される。

【0114】WSiのような高反射率材料上でも反射光

20 \*を抑え、段差部において良好なパターン形状を提供することができる。また、パターン上端における庇を防止することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による化学增幅型レジストのパターン形状を比較例によるパターン形状と共に示す概略断面図である。

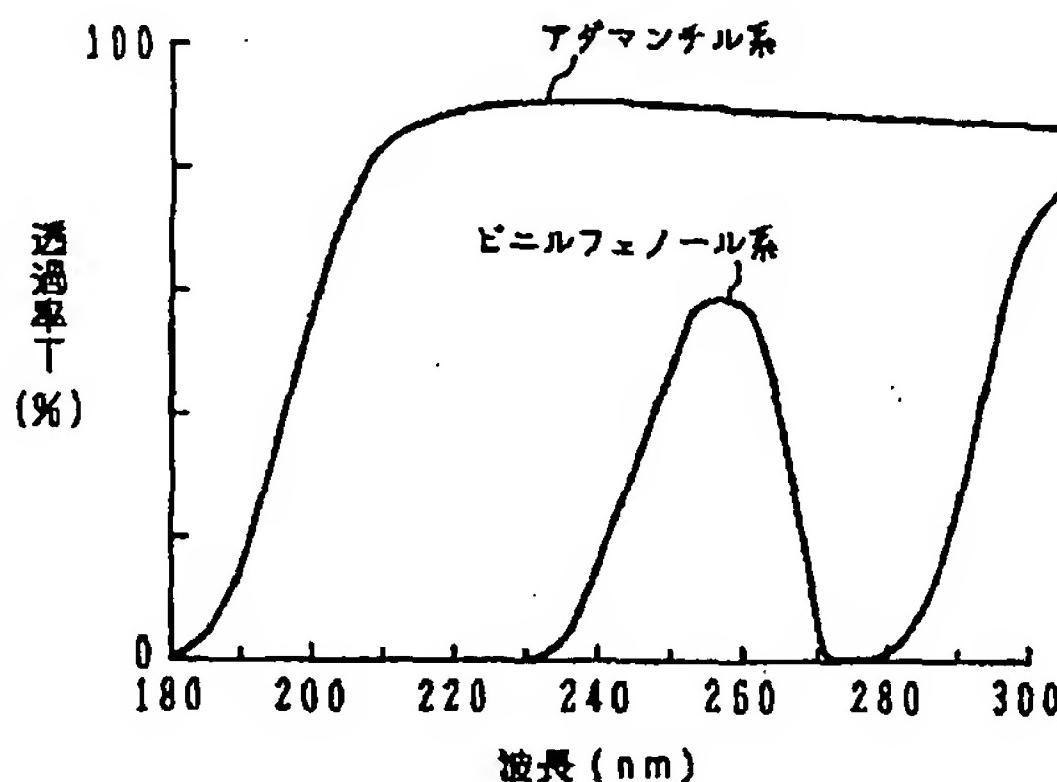
【図2】従来技術を説明するための概略断面図である。

【図3】従来技術を説明するための概略断面図である。

【図4】従来技術を説明するための概略断面図である。

30 【図5】アダマンチル系ベースポリマとビニルフェノール系ベースポリマの光透過特性例を示すグラフである。

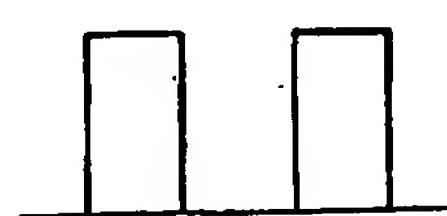
【図5】



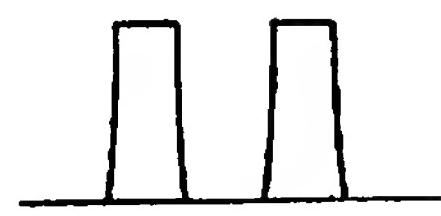
【図1】

化学増幅型レジストのパターン形状

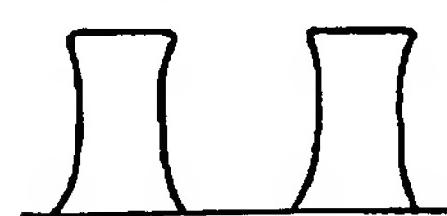
(A) 実施例1.2



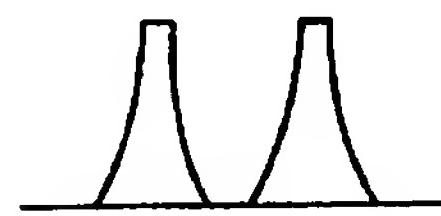
(D) 実施例3.4



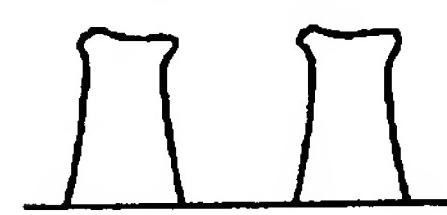
(B) 比較例1



(E) 比較例3



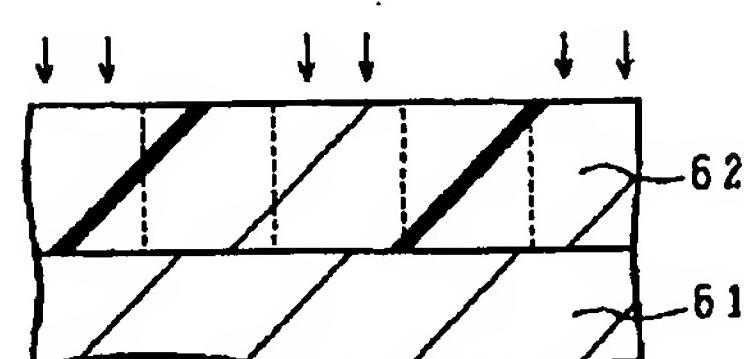
(C) 比較例2



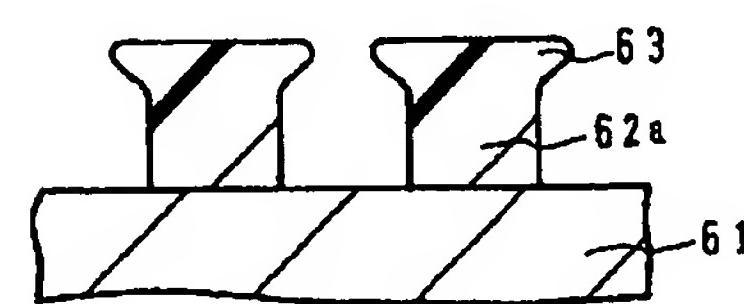
【図4】

従来技術

(A)



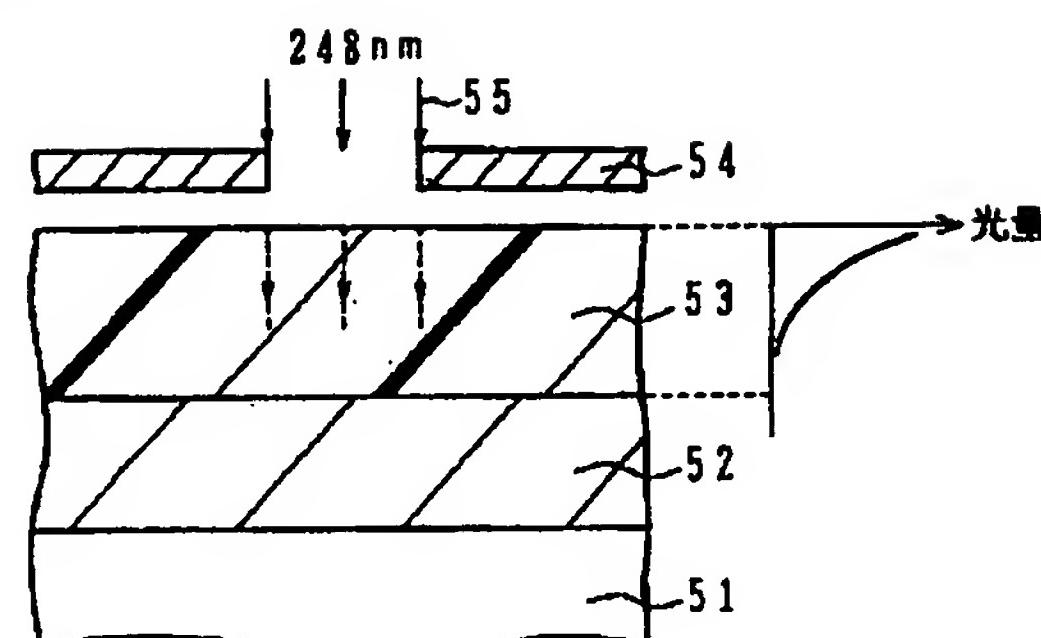
(B)



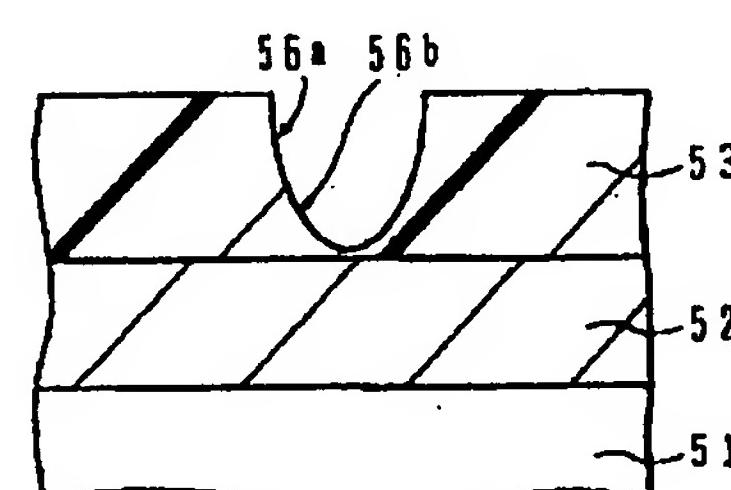
【図2】

従来技術

(A)



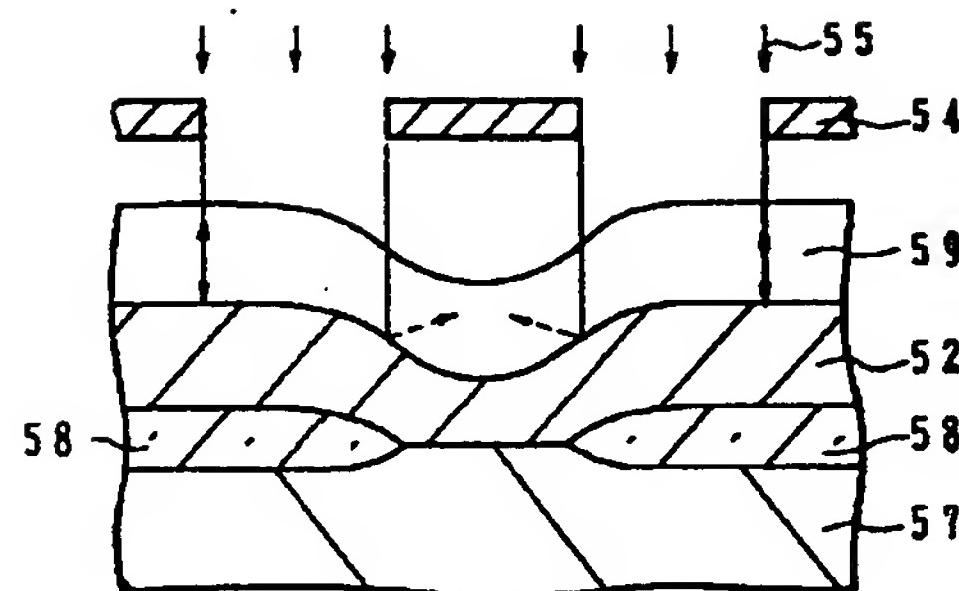
(B)



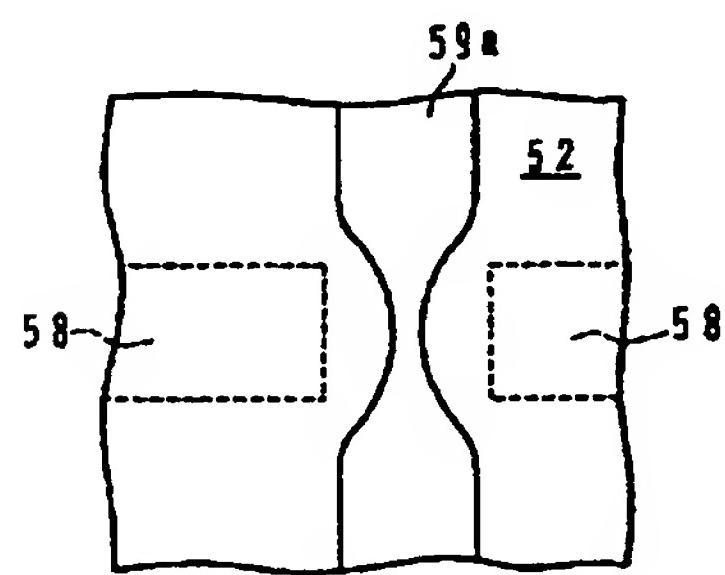
【図3】

## 従来技術

(A)



(B)



フロントページの続き

(51) Int.CI.6

G 03 F 7/004  
H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所